Über die anodische Oxydation des Kupfers in Natriumsalzlösungen und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

Heinzwalter Lenel
aus Mannheim

Von der philosophischen Fakultät II
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen

Bern, den 12. Februar 1942
Der Dekan: Prof. Dr. *W. H. Schopfer*

1942

Gedruckt bei Emil Birkhäuser & Cie. AG., Basel

Über die anodische Oxydation des Kupfers in Natriumsalzlösungen und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

Heinzwalter Lenel
aus Mannheim

Von der philosophischen Fakultät II
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen

Bern, den 12. Februar 1942
Der Dekan: Prof. Dr. *W. H. Schopfer*

1942

Gedruckt bei Emil Birkhäuser & Cie. AG., Basel

Die vorliegende Arbeit wurde in der anorganischen Abteilung des chemischen Institutes der Universität Bern ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis an dieser Stelle meines viel zu früh verstorbenen hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter zu gedenken. Herr Prof. Kohlschütter hat mir zu Lebzeiten vielfach mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht für seine stete Förderung meiner Arbeit, seine mannigfachen Ratschläge und sein großes Interesse auf das Wärmste zu danken.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica chimica acta, Volumen XXVII 1944

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen XXVII Fasciculus Tertius.

Über die anodische Passivierung von Kupfer in verdünnter Natronlauge[1])

I. Einleitung.

1. Die vorliegende Arbeit steht im Zusammenhang mit Versuchen über die Bedeutung der chemischen Natur und morphologischen Beschaffenheit der Deckschichten bei der Korrosion der Metalle[2]) und bezweckt ähnlich wie dort diese Bedeutung für die Anodenvorgänge zu ermitteln. Dass beim anodischen Verhalten der Metalle, vor allem bei der Passivierung wie auch bei der Korrosion, Deckschichten eine massgebende Rolle spielen, ist allgemein bekannt.

[1]) Diese Untersuchung wurde 1938 auf Anregung von *V. Kohlschütter* von *H. W. Lenel* in Angriff genommen und nach dem Tode des ersteren nach etwas anderen Gesichtspunkten unter Leitung von *W. Feitknecht* weitergeführt. Aus äusseren Gründen wurde die Fertigstellung verzögert, und es erwies sich als wünschenswert, die im Frühjahr 1942 als Dissertation eingereichten Ergebnisse durch weitere Versuche zu ergänzen.

[2]) Vgl. *Feitknecht*, Schweiz. Archiv **6**, 1 (1940); *Feitknecht* und *Petermann*, Korr. u. Metallschutz **19**, 181 (1943).

Es ist auch versucht worden, ihre Wirkung in beiden Fällen quantitativ zu erfassen[1]). Aber die Ablehnung, die diese quantitative Theorie bei verschiedenen Forschern gefunden hat, und die Diskussion, die sich gerade neuerdings erhoben hat, zeigen, wie wenig abgeklärt die Verhältnisse sind[2]). Es scheint, dass eine allgemein befriedigende theoretische Deutung der Verhältnisse erst möglich ist, wenn mehr Tatsachenmaterial über die chemische Natur und Struktur der Deckschichten beigebracht worden ist[3]). Die vorliegende Arbeit hat zum Zweck, die sich auf Kupfer in Natronlauge bildenden Deckschichten und ihren Einfluss auf die elektrischen Stromverhältnisse zu untersuchen.

Wir wählten für unsere Versuche aus verschiedenen Gründen das Kupfer als Versuchsmetall. Durch seine zwei Wertigkeitsstufen bietet es die Gewähr einer gewissen Mannigfaltigkeit. Es gilt im allgemeinen als ein Metall, das keine Passivität zeigt. *E. Müller*[4]) konnte allerdings nachweisen, dass es als Anode in Lauge passiv wird, doch ist dieser passive Zustand nicht haltbar. Der leichte Übergang zwischen aktivem und passivem Verhalten erscheint geeignet zur Erlangung weiterer Einblicke in das Problem der Passivität.

2. Das anodische Verhalten des Kupfers in saurer Lösung ist gut bekannt. Das Kupfer geht direkt als zweiwertiges Ion in Lösung, weil das Potential $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ unedler als $Cu/Cu^{\cdot}$ ist. Passivierungserscheinungen treten normalerweise nicht auf. Nur bei spezieller Versuchsanordnung, d.h. bei Verwendung einer wagrechten Kupferanode mit kleiner Oberfläche wird diese passiv, sobald die Kupfersalzlösung an der Oberfläche gesättigt bzw. übersättigt wird und sich Kupfersalz ausscheidet[5]). Dabei findet, bis zu Spannungen von 9 Volt, keine Sauerstoffentwicklung statt.

Das anodische Verhalten von Kupfer in neutralen und alkalischen Lösungen dagegen scheint bis jetzt nur wenig untersucht worden zu sein. Uns ist nur die schon erwähnte Arbeit von *E. Müller*[6]) bekannt, der mit konzentrierten Lösungen von Natronlauge arbeitete, in denen Kupferhydroxyd beträchtlich löslich ist. Nach *E. Müller* wie nach *Allmand*[7]) ist wegen der geringeren Löslichkeit des Kupfer(I)-oxyds das Potential $Cu/Cu^{\cdot}$ in alkalischer Lösung unedler als dasjenige $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$.

---

[1]) *W. J. Müller*, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, Verlag Chemie 1933; ferner vor allem M. **73**, 82 (1940).

[2]) *Weiner* und *Halla*, Z. El. Ch. **48**, 361 (1942); *Machu*, Z. El. Ch. **48**, 619 (1942).

[3]) Vgl. auch die Arbeiten von *K. Huber*, Helv. **26**, 1037 und 1254 (1943).

[4]) Z. El. Ch. **13**, 133 (1907).

[5]) *W. J. Müller*, Z. El. Ch. **35**, 656 (1929); *E. Müller* und *K. Schwabe*, Z. El. Ch. **38**, 407 (1932).

[6]) Z. El. Ch. **13**, 133 (1907). [7]) Soc. **95**, 2151 (1909).

Die Hauptergebnisse über den anodischen Angriff von Kupfer in konzentrierter Natronlauge deutet *E. Müller* kurz wie folgt. Bei blankem Kupfer findet zunächst nach Stromfluss nur die Reaktion $Cu + F \rightarrow Cu^{\cdot}$ statt. Infolge der Schwerlöslichkeit des Kupfer(I)-oxyds überzieht sich die Anode rasch damit und wird für diesen Vorgang passiv. Damit setzt die Reaktion $Cu^{\cdot} + F \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ ein. Die Kupfer(I)-oxydschicht, die innen immer wieder nachgebildet wird, wird aussen weiter zu zweiwertigem Kupfer oxydiert, das zunächst als Cuprition in Lösung geht. Wird die Lösung an Cuprit übersättigt, so bildet sich eine Oxydschicht, die Anode wird auch für den zweiten Vorgang passiv. Die Spannung muss, um die Stromstärke konstant zu halten, wesentlich gesteigert werden. Unter diesen Bedingungen entsteht Kupferperoxyd, das unter Sauerstoffabgabe wieder zerfällt.

Wir haben an die Untersuchung von *E. Müller* angeknüpft und einige Versuche mit konzentrierten Lösungen durchgeführt, die zu keinen neuen Resultaten führten; sie können deshalb hier übergangen werden. Dagegen werden durch die eingehenden Versuche in 1-n. und verdünnterer Lauge die *Müller*'schen Ergebnisse doch in wesentlichen Punkten ergänzt und führen zu einer anderen Auffassung über die die Passivierung einleitenden Vorgänge.

II. Versuchsmethodik.

Die Versuche wurden in einem elektrolytischen Glastrog von 100 bzw. 150 cm^3 ausgeführt. Die Elektroden lagen an den Schmalseiten direkt an und waren leicht auswechselbar. Die Anode bestand aus einem 1 cm breiten Blechstreifen von Elektrolytkupfer, der 5 cm tief in die Lösung eintauchte und auf der Rückseite mit Paraffin überzogen war.

Bei einem Teil der Versuche wurde hart gewalztes Blech verwendet; für die Untersuchung der Deckschichten erwies es sich als zweckmässig, dieses durch Anlassen im Vakuum bei 1000° in eine grobkrystalline Form überzuführen. Die Bleche wurden vor dem Versuch entfettet und durch kurzes Eintauchen in Salpetersäure 1 : 1 und 2-n. Schwefelsäure geätzt und nach gründlichem Spülen in destilliertem Wasser sofort in das Bad gehängt. Als Anode diente ein Platindrahtnetz von ungefähr gleichen Dimensionen.

Es wurden Versuche mit und solche ohne Rührung durchgeführt. Wir verwendeten einen Zickzackrührer, dessen Durchmesser nur wenig kleiner als die Schmalseite des Elektrolysiertroges war. Die Bespülung der Anode war bei dieser Anordnung nicht über die ganze Fläche gleich, sie war am intensivsten an dem der Strömung zugekehrten Rand.

Der Strom wurde einer 8 Volt-Batterie entnommen und durch einen als Gefällsdraht geschalteten Widerstand reguliert. Die elektrischen Grössen wurden durch ein entsprechend geschaltetes Milliampère- und Millivoltmeter gemessen. Es erwies sich aber als wünschenswert, neben der Klemmenspannung auch das Anodenpotential einzeln zu messen. Es geschah dies in üblicher Weise mit einer *Haber-Luggin*'schen Kapillare, die mit dem verwendeten Elektrolyten gefüllt war und über ein Gefäss mit gesättigter Kaliumchloridlösung mit einer n. Kalomelelektrode in Verbindung stand. Die Resultate wurden stets auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet.

Es wurden hauptsächlich zweierlei Messreihen durchgeführt. Einerseits wurden in der üblichen Weise die Strom-Spannungs- und Strom-Anodenpotential-Kurven aufgenommen, indem die Spannung schrittweise erhöht und zusammengehörige Werte von Stromstärke und Spannung sowie Stromstärke und Anodenpotential gemessen wurden.

Nebstdem wurde zur Verfolgung der Ausbildung der Deckschichten bei konstant gehaltener Stromstärke die zeitliche Veränderung des Anodenpotentials verfolgt.

Die Versuche wurden hauptsächlich in 1-n. Natronlauge ausgeführt, nebstdem auch einige bei 0,8-n., 0,2-n. und 0,1-n.

III. Die Strom-Spannungsverhältnisse.

a) Das Ruhepotential wurde vor jedem Versuch ermittelt, die erhaltenen Werte schwanken etwas. Die Tabelle I gibt eine Zusammenstellung der Mittelwerte der unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Resultate (E_R). Bei 1-n. Lauge liegen für jede Blechart z. T. recht viele, d. h. bis 40 Einzelmessungen vor, der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt in diesen Fällen im Maximum $\pm$ 0,008 Volt, der mittlere Fehler des Mittels im Maximum $\pm$ 0,002. Das kaltgewalzte Kupfer ergab etwas negativere Werte als das rekrystallisierte.

Tabelle 1.

Ruhepotentiale.

Material und Vorbehandlung	Konz. der NaOH	Ruhepotent. E_R	E_{th}	$E_R - E_{th}$
Cu hart, HNO_3, H_2SO_4, H_2O	1-n.	− 0,083	− 0,343	0,260
Cu rekryst., HNO_3, H_2SO_4, H_2O	1-n.	− 0,071	− 0,343	0,272
Cu rekryst., kath. pol.	1-n.	− 0,066	− 0,343	0,277
Cu rekryst., anod. pol.	1-n.	− 0,071	− 0,343	0,272
Cu hart, HNO_3, H_2SO_4, H_2O	0,2-n.	− 0,008	− 0,303	0,295
Cu rekryst., HNO_3, H_2SO_4, H_2O	0,2-n.	− 0,009	− 0,303	0,294
Cu rekryst., HNO_3, H_2SO_4, H_2O	0,1-n.	+ 0,025	− 0,288	0,313
Cu rekryst., HNO_3 H_2SO_4, H_2O	0,01-n.	+ 0,091	− 0,231	0,322

Wir haben auch untersucht, welchen Einfluss eine vorherige kathodische oder anodische Polarisation auf das Ruhepotential ausübt. Nach kathodischer Polarisation von 2 Minuten Dauer und mit 2 mA pro cm^2 war das Potential nach Ausschalten des Stromes ungefähr − 0,28 Volt und stieg dann im Laufe von etwa 10 Minuten auf einen konstanten Wert, wobei es gelegentlich zunächst etwas positiver wurde und nachher wiederum absank. Das schliesslich erreichte Ruhepotential ist nur unbedeutend positiver als bei den in üblicher Weise vorbehandelten Blechen.

Das nach anodischer Polarisation erhaltene Ruhepotential ist gleich dem bei üblich vorbehandelten Blechen. Die Messung dieser Potentiale erfolgte in einigen Versuchen nach erfolgter Passivierung, wobei die Versuchsbedingungen ganz verschiedene waren. Über den zeitlichen Verlauf des Rückganges des Potentials nach der Passivierung auf das Ruhepotential werden wir später berichten.

Bei kleinerer Laugenkonzentration sind die Ruhepotentiale positiver. Wir haben zu Vergleichszwecken auch noch einige Werte in sehr verdünnter Natronlauge bestimmt.

Das Kupfer überzieht sich unter den gegebenen Bedingungen mit einer Schicht von Kupfer(I)-oxyd. Es wäre möglich, dass das gemessene Ruhepotential dem Normal-

wasserstoffpotential der Cu/Cu_2O-Elektrode in den entsprechenden Lösungen zukommen würde[1]).

Über die zur Berechnung vorliegenden Unterlagen und Formeln ist in der vorangehenden Arbeit berichtet worden[2]). Die nach Formel 2 für verschiedene Laugenkonzentrationen erhaltenen Werte sind als E_{th} in der Tab. I angeführt, ebenso die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten (E_R—E_{th}).

Wie man sieht, sind die beobachteten Potentiale beträchtlich edler als die berechneten, das Kupfer verhält sich also in diesen Lösungen schwach passiv. Der Unterschied zwischen berechnetem und beobachtetem Potential nimmt mit abnehmender Laugenkonzentration zu. Das Potential nähert sich dem berechneten Wert, wenn durch die Lösung Stickstoff geleitet, der Sauerstoff also verdrängt wird. Das Verhalten ist also ganz ähnlich demjenigen des Eisens[3]).

b) Die Stromdichte-Potentialkurven wurden in der üblichen Weise aufgenommen, indem die Stromstärke allmählich gesteigert und das zugehörige Anodenpotential ermittelt wurde. Um auch den Anfang der Kurve möglichst genau zu erhalten, wurde bei einigen Versuchen die Stromstärke mit einem Galvanometer gemessen. Verschiedene unter gleichen Bedingungen aufgenommene Kurven zeigen kleinere Streuungen. Charakteristisch ist, dass schon beim Anlegen kleinster Spannungen ein sehr schwacher Strom fliesst. Bei allmählicher Steigerung der Spannung nimmt die Stromstärke zunächst nur langsam aber stetig zu, um nachher bei wenig veränderter Spannung rasch zu steigen.

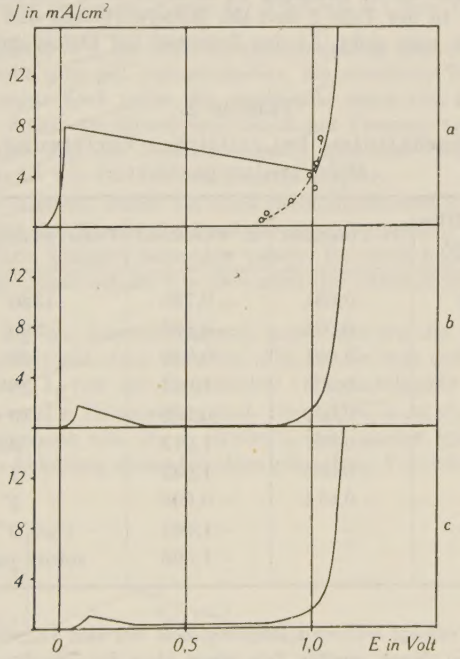

Fig. 1.

Stromdichte-Potentialkurven für a) NaOH 1-n., b) NaOH 0,2-n. und c) NaOH 0,1-n. (gestrichelte Kurve und Kreise beziehen sich auf die Versuche über den zeitlichen Verlauf der Passivierung).

[1]) Dies trifft z. B. beim Zink zu, vgl. *K. Huber* l. c.

[2]) *Feitknecht*, Helv. **27**, 771 (1944).

[3]) Vgl. z. B. Korrosion des Eisens von *Carius* und *Schulz* in „Die Korrosion metallischer Werkstoffe", Bd. I, Verlag Hirzel 1936.

Die Ergebnisse typischer Versuche sind für 3 Konzentrationen auf Fig. 1 wiedergegeben. Man erhält das von andern Metallen her bekannte Kurvenbild. Der oben beschriebene Kurvenast für sehr kleine Stromdichte erscheint darauf stark verkleinert. Bei einer bestimmten Stromdichte reisst die Kurve ab und springt auf einen zweiten Ast über. Ähnlich wie das Ruhepotential ist bei den verdünnten Lösungen das Potential beim Abreissen etwas höher, die Stromdichte wesentlich kleiner.

Durch diese Ergebnisse erfahren die von *E. Müller* aus seinen Versuchen in konzentrierteren Lösungen gezogenen Schlüsse eine gewisse Korrektur. Es folgt nämlich in Übereinstimmung mit den Bestimmungen des Ruhepotentials, dass das in sauerstoffhaltige Lauge tauchende Kupfer in bezug auf den Übergang in die einwertige Stufe passiv ist. Der erste Ast der Kurve ist der $Cu^{\cdot}$-passiv-$Cu^{\cdot\cdot}$-aktive, der zweite der $Cu^{\cdot\cdot}$-passive.

c) Der zeitliche Verlauf der Passivierung hängt, wie dies *E. Müller* bei konzentrierten Lösungen gefunden hat, wie es auch bei andern Metallen beobachtet wird, stark von der Stromdichte ab. In der Fig. 2 sind einige Kurven wiedergegeben, auf denen die Abhängigkeit des Anodenpotentials von der Zeit bei konstanter Stromdichte in 1-n. Natronlauge aufgetragen sind. Sofort nach Stromschluss findet ein erster kleiner Potentialanstieg statt und es stellt sich ein Potential ein wie es nach den Stromdichte-Potentialkurven zu erwarten ist. Der Wert dieses ersten Potentials ist nicht immer genau gleich und scheint auch etwas davon abhängig zu sein, ob kalt bearbeitetes oder geglühtes Kupfer benützt wird. In der Tab. 2 sind die Mittelwerte aus den beobachteten Daten zusammengestellt. Wie man sieht, ist das Potential bei kleiner Stromdichte etwas negativer.

Tabelle 2.

Strom-Spannungsverhältnisse bei zeitlicher Verfolgung der Passivierung (Elektrolyt gerührt).

Stromstärke mA/cm^2	1. Potential	2. Potential	Passivierungszeit t_p
0,5	− 0,031	− 0,798	1320′
1	− 0,024	− 0,826	390′
2	− 0,011	− 0,919	46′
3	− 0,006	− 1,011	13′
4	+ 0,001	− 0,989	10′
5	+ 0,007	− 1,013	3,5′
7	+ 0,008	− 1,032	1′
8 a	+ 0,014	− 0,996	1′
b	—	− 1,061	5″
10	—	− 1,096	sofort passiv

Die Elektrolyse erfolgt während längerer Zeit bei fast konstant bleibender Spannung und Stromstärke. Nach einiger Zeit muss aber die Spannung allmählich erhöht werden. Dies ist der Beginn der Passivierung, kurz darauf beim Passivierungssprung muss sie sehr stark gesteigert werden, um die Stromstärke konstant zu halten. Bei Weiterführung des Versuchs steigt die Spannung zunächst noch etwas an, um nachher fast konstant zu bleiben. Der zweite Passivierungssprung ist nicht ganz konstant, ebensowenig wie die Passivierungszeit. In der Fig. 2 sind einige typische Versuchsergebnisse wiedergegeben, in der Tab. 2 sind die Mittelwerte für das Endpotential eingetragen. Es folgt, dass der 2. Potentialsprung mit zunehmender Stromstärke ansteigt und dass das Anodenpotential um so grösser ist, je grösser die Stromstärke. Die Werte liegen ungefähr

auf der Verlängerung des passiven Astes der Stromstärke-Potentialkurve der Fig. 1 und sind dort eingetragen.

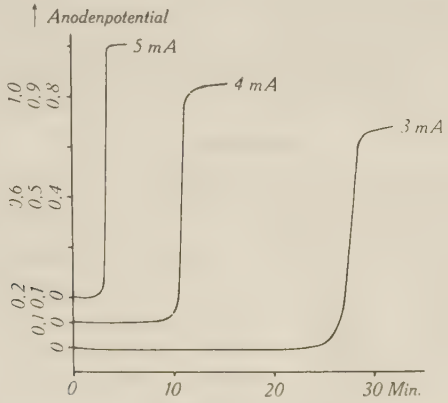

Fig. 2.

Potential-Zeit-Kurven für verschiedene Stromdichten. Elektrolyt gerührt. (Die Kurven für 4 mA, bzw. 5 mA sind gegen die Kurve für 3 mA um 0,1 bzw. 0,2 Volt verschoben.)

Die Passivierungszeit, d. h. die Zeit, die zur Erreichung einer Passivierung benötigt wird, ist wiederum nicht sehr gut reproduzierbar, die einzelnen Werte streuen um ca. $\pm$ 30%, gelegentlich sogar noch mehr. Sie steigt sehr rasch mit abnehmender Stromdichte an. In der Tab. 3 sind die Mittelwerte sämtlicher Versuche angegeben. Die Grösse des 2. Potentialsprunges und die Passivierungszeit sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich für kaltbearbeitetes wie für rekrystallisiertes Kupfer.

Ein besonderes Verhalten wurde bei einer Stromdichte von 8 mA/cm² beobachtet. Während bei einem Teil der Bleche die Passivierungszeit ungefähr eine Minute betrug, wurden die anderen nach wenigen Sekunden passiv. Bei noch höherer Stromdichte erfolgte die Passivierung immer sofort, wie dies nach der Stromdichte-Potentialkurve zu erwarten war.

Trägt man den log der Passivierungszeit gegen den log der Stromdichte auf, so liegen die Punkte ungefähr auf einer Geraden (Fig. 3). Es lässt sich also die Abhängigkeit der Passivierungszeit t_p von der Stromdichte i durch folgende Gleichung $t_p = a/i^n$ wiedergegebn, wobei a und n Konstanten sind. Diese Gleichung entspricht formal dem sog. Flächenbedeckungsgesetz von *W. J. Müller*[1]). Wir werden später sehen, wie weit die für die theoretische Ableitung dieses Gesetzes gemachten Voraussetzungen in unserem Falle erfüllt sind.

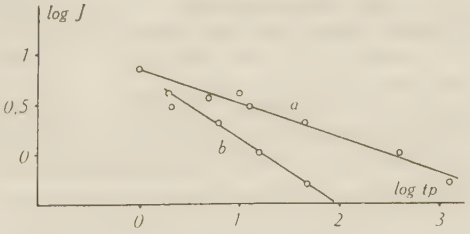

Fig. 3.

Zusammenhang zwischen Passivierungszeit und Stromdichte.
a) Elektrolyt gerührt, b) Elektrolyt nicht gerührt.

[1]) l. c.

Von den bei der Stromdichte von 8 mA/cm² gefundenen beiden Werten liegt der eine mit grösserer Passivierungszeit ebenfalls ungefähr auf der Geraden, der zweite aber weit daneben. Diese Stromdichte bedeutet demnach offenbar einen kritischen Grenzwert, bei dem der Mechanismus der Passivierung sich sprungartig ändert.

Wir haben mit der gleichen Versuchsanordnung auch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen nicht gerührt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3.

Strom-Spannungsverhältnisse bei zeitlicher Verfolgung der Passivierung (Elektrolyt nicht gerührt).

Stromstärke mA/cm²	1. Potential	2. Potential	Passivierungszeit t_p
0,5	−0,010	−0,826	46′
1	+0,002	−0,899	16′
2	+0,011	−0,958	6′
3	+0,003	−0,982	2,3′
4	+0,006	−1,000	2′
5 a	+0,008	−1,064	1,6′
b	—	−1,074	sofort passiv

Die Potentiale liegen nur unwesentlich höher als bei Rührung, dagegen ist die in der Tabelle nicht angegebene Klemmenspannung als Folge des grösseren Badwiderstandes um rund 0,8 Volt grösser. Wie zu erwarten, ist die Passivierungszeit sehr viel kürzer, wenn nicht gerührt wird. Der Unterschied ist viel grösser bei kleiner Stromdichte, wird doch die Anode beispielsweise bei einer Stromdichte von 0,5 mA ohne Rührung 30mal, bei einer solchen von 3 mA nur noch 6mal rascher passiv als mit Rührung. Auch hier besteht zwischen dem log der Passivierungszeit und dem log der Stromdichte eine ungefähr lineare Beziehung, doch verläuft aus dem oben angegebenen Grunde die Kurve viel steiler (vgl. Fig. 3).

Unter diesen Bedingungen beträgt die kritische Stromdichte, bei der die Passivierung bei einem Teil der Bleche von der Grössenordnung einer Minute, bei anderen fast momentan einsetzt, nur 5 mA/cm².

d) Der Rückgang der Passivierung wurde in einer grösseren Zahl von Versuchen verfolgt und es zeigten sich dabei sehr grosse Schwankungen. Während vielfach unabhängig davon, ob die Elektrolyse nach Eintritt der Passivierung noch kürzere oder längere Zeit fortgesetzt wurde, die Bleche fast momentan nach Unterbruch des Stromes das Ruhepotential zeigten, wurde dieses in anderen Fällen erst nach mehreren Stunden erreicht. Bei den letzteren Blechen erfolgte ähnlich wie bei *E. Müller* zuerst ein rascher Abfall des Potentials um ungefähr 0,2 Volt, dann sank es langsam und zum Schluss nahm es wiederum rasch ab.

Es lässt sich vorläufig nicht angeben, weshalb diese starken Unterschiede auftreten, doch scheinen sie im wesentlichen durch den Zustand der Kupferbleche bedingt zu sein. So zeigten rekrystallisierte Bleche stets eine rasche Entpassivierung. Am längsten blieben die kaltgewalzten passiv.

IV. Chemische und morphologische Beobachtungen.

1. Wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt wurde, löst sich Kupferhydroxyd auch in 1-n. Lösung in beträchtlichen Mengen auf und bildet metastabile Lösungen. Der Gehalt des Elektrolysierbades an Kupfer während und nach der Elektrolyse schwankte in sehr weiten Grenzen. Während er meistens sehr klein war, häufig unter der Nachweis-

grenze mit Blutlaugensalz (kleiner ca. 0,05 mg/100 cm³) wurden gelegentlich blaue Lösungen mit einem Gehalt bis zu 12,4 mg/100 cm³, d. h. rund 2 mMol/L beobachtet, die also an Hydroxyd gesättigt waren. Im allgemeinen nahm nach der Passivierung der Kupfergehalt der Lösungen wieder ab. Auch bei einer Stromdichte von 10 mAmp/cm², bei der Passivierung sofort eintrat, zeigte die Lösung nach längerer Elektrolyse u. U. einen geringen Gehalt an Kupfer (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4.

Versuch Nr.	I/cm²	t	t_p	mMol Cu im Lit.	% d. anod. oxyd. Cu	mg Cu an Kathode	% des anod. gel.	% Lös. + Kathode
289	0,5	1350′	1345′	1,52	12	62,0	77,5	89,5
302	0,5	1300′	1300′	< 0,008	0	80,0	90,0	90,0
288	1	388′	388′	1,95	32	13,8	35,6	67,6
183	1	280′	240′	< 0,008	0,1	24,2	88	88
373	1	460′	460′	< 0,008	—	—	—	—
375	3	49′	49′	< 0,008	—	—	—	—
377 a	3	50′	50′	0,47	—	—	—	—
b	3	175′	50′	0,032	—	—	—	—
c	3	200′	50′	0,16	1,7	16,7	28	29,7
386	10	130′	sofort	0,24	1,2	9,6	7,5	8,7

Die Passivierungszeit erwies sich als unabhängig von der Menge des in der Lauge gelösten Kupfers. Wie aus Tab. 4, in der einige typische Ergebnisse angegeben sind, folgt, sind die Passivierungszeiten innerhalb der normalen Streuungen gleich, ob der Kupfergehalt sich der Sättigungsgrenze für Hydroxyd nähert oder nicht mehr nachweisbar ist.

Im Laufe der Elektrolyse schied sich an der Kathode Kupfer ab. In einigen Fällen wurde diese Kupfermenge gewogen und mit der durchgeschickten Strommenge verglichen. Einige Resultate sind in der Tab. 4 angegeben. Wie man sieht, schwanken auch bei gleicher Stromdichte die Werte. Addiert man aber die in Lösung gebliebene Menge und die kathodisch abgeschiedene, so erhält man für eine bestimmte Stromdichte ungefähr einen gleichen Prozentsatz anodisch in Lösung gegangenes Kupfer. Der übrige Stromanteil wird zur Bildung einer Deckschicht verbraucht. Wie man sieht, geht bei kleiner Stromdichte ca. 90% des anodisch oxydierten Kupfers in Lösung, bei grösserer Stromdichte dagegen weniger.

Im passiven Zustand wird die Hauptmenge des Stromes zur Sauerstoffentwicklung verbraucht, nebstdem geht aber auch etwas Kupfer in Lösung, als Beleg ist in der Tab. 4 Vers. 386 angeführt.

Aus diesen Tatsachen folgt, dass der Gehalt der Lösung an Kupfer nicht durch die Vorgänge an der Anode, sondern an der Kathode bedingt ist. Anodisch geht bei einer bestimmten Stromdichte stets ungefähr der gleiche Prozentsatz an Kupfer in Lösung. Die kathodische Ausscheidung scheint aber ähnlich wie die Ausscheidung als Oxyd gelegentlich stark gehemmt zu sein und es entstehen dann kupferreiche Lösungen. Wir haben eine solche Hemmung der kathodischen Ausscheidung bei der Elektrolyse von Cuprit-lösungen in 1-n. Natronlauge zwischen Platinelektroden direkt feststellen können, indem bei kleiner Stromdichte kein Kupfer kathodisch abgeschieden wurde.

Damit ist aber nachgewiesen, dass die Passivierung bei den Versuchen mit Rührung in keinem Zusammenhang steht mit der Bildung einer übersättigten Cupritlösung und einer daraus erfolgenden Ausscheidung einer Deckschicht.

2. Die Deckschichten, die sich auf den Anoden bilden, sind verschieden, je nachdem ob der Elektrolyt gerührt wird oder nicht. Sie sind chemisch identisch bei kleiner und bei grösserer Stromdichte, werden aber im ersten Falle viel dicker, so dass ihre chemische Natur unter diesen Bedingungen leichter ermittelt werden kann.

Die äusseren Erscheinungen bei den Versuchen, bei denen gerührt wird, sind die folgenden. Die Bleche laufen kurz nach Stromschluss an und überziehen sich mit einer gelben Schicht. Diese beginnt sich je nach der Stromdichte mehr oder weniger rasch an den von der bewegten Flüssigkeit am wenigsten bespülten Stellen dunkel zu färben, die Dunkelfärbung breitet sich allmählich über das ganze Blech aus und sobald dies der Fall ist, tritt Passivierung ein.

Wir haben versucht, diese Deckschicht auch röntgenographisch zu identifizieren, da sie aber auch bei der kleinsten in Frage kommenden Stromdichte von 0,5 mA/cm² zu dünn bleibt und zu fest haftet, um abgekratzt werden zu können, sind wir dabei so vorgegangen, dass wir neben das Versuchsblech Kupferdrähte einspannten und von diesen Röntgenaufnahmen herstellten. Bei kleiner Stromdichte wurden die Deckschichten so dick, dass die Röntgendiagramme neben den Linien des Grundmetalls auch diejenigen der Deckschicht aufwiesen und zwar im günstigsten Falle ebenso intensiv. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen. Bei letzteren wurden durch Ritzen der Schicht auch die unteren Partien der Beobachtung zugänglich gemacht.

Für 0,5 mA/cm² ergibt sich, dass auf dem Blech eine Schicht von gelbem, dispersem Kupfer(I)-oxyd gebildet wird, die mit der Zeit dicker wird. Dabei ist die Schichtbildung zunächst von der Krystallitorientierung abhängig, indem sie je nach dieser verschieden rasch vor sich geht, was bei diffuser Beleuchtung an der verschiedenen Farbtiefe zu erkennen ist (Fig. 4, Tafel I). Vereinzelte Krystalle bleiben ohne sichtbare Deckschicht und sind stark glänzend, bei schiefer Beleuchtung erscheinen sie ganz dunkel. Bei zunehmender Schichtdicke verschwand im allgemeinen dieser Unterschied und nur vereinzelte Krystallite zeigen eine sehr stark herabgeminderte Schichtbildung, so dass auch nach eingetretener Passivierung über ihnen eine Vertiefung in der Deckschicht vorhanden ist und sich nur wenig disperses Oxyd darauf befindet (Fig. 5).

Die Schichtdicke scheint mit der Zeit nicht gleichmässig zuzunehmen. Aus dem Verhältnis der Intensität der Linien von Kupfer(I)-oxyd und Kupfer auf nach verschiedenen Zeiten aus dem Bad genommenen Kupferdrähten folgt, dass die Dickenzunahme zu Beginn viel rascher ist und nach ungefähr der halben Passivierungszeit unmerklich wird. Während etwa $^9/_{10}$ der Passivierungszeit bleibt die Deckschicht Kupfer(I)-oxyd, nachher beginnt sie sich in Kupfer(II)-oxyd umzuwandeln. Diese Umwandlung ist von einem allmählichen schwachen Spannungsanstieg begleitet (vgl. Fig. 2).

Nach der Passivierung besteht die Schicht ganz aus Kupfer(II)-oxyd, das eine dunkle, disperse, mikroskopisch gleich wie das (I)-Oxyd aussehende Beschaffenheit hat.

Bei höherer Stromdichte ist die Bildung der Deckschichten prinzipiell gleich, nur zeitlich wesentlich verschoben und die Überzüge bleiben viel dünner. Sie sind nach der Passivierung an den Stellen, an denen die Bleche weniger intensiv von der Flüssigkeit bespült waren, dicker als an Stellen, an denen die Rührwirkung heftiger war. An erstern sind sie auch gleichmässiger, bei schwacher Beleuchtung fast schwarz und die Färbung der verschiedenen Krystallite wenig differenziert. Nur vereinzelte Krystallite zeigen noch einen fast unveränderten Kupferglanz, sie erscheinen bei senkrechter Beleuchtung hell (vgl. Fig. 6). Auf der der strömenden Flüssigkeit zugekehrten Seite ist die Schicht dünner und schon von blossem Auge dunklere und hellere Krystallite erkennbar. Bei mikroskopischer Betrachtung erscheint bei schiefer Beleuchtung die Krystallitstruktur infolge der verschiedenen Schichtdicke sehr deutlich entwickelt (Fig. 7). (Die kleinen länglichen, unregelmässigen Aufwüchse (vgl. Fig. 7) sind schon auf den geätzten, noch nicht elektrochemisch behandelten Blechen zu erkennen.)

Wird nach erfolgter Passivierung weiter elektrolysiert, so hellt, besonders bei nicht zu kleiner Stromdichte, die Schicht etwas auf und blättert dann allmählich ab. Das ab-

Fig. 4.

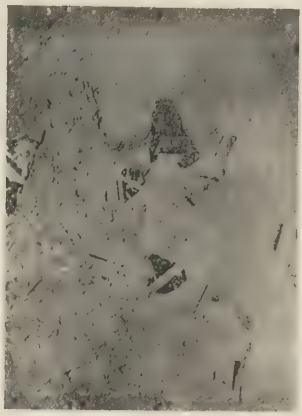

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 4. 0,5 mA, 200′, nicht passiv, helle Krystallite gelb, die übrigen dunkle Anlauffarben.

Fig. 5. 0,5 mA, 1350′, passiv, dunkelbraune disperse Schicht, vereinzelte Krystallite vertieft ohne disperse Schicht.

Fig. 6. 3 mA, 13′, passiv, dunkle Schicht, Krystallite wenig differenziert, vereinzelte stark reflektierend, senkrechte Beleuchtung.

Fig. 7. 5 mA, 8′, passiv, Farbe der Krystallite matt kupferfarben bis grau, vereinzelte stark reflektierend. Belichtungszeit 80″.

Anmerkung: Bei den Proben von Fig. 4—8 wurde der Elektrolyt gerührt, bei denjenigen von Fig. 9—11 wurde nicht gerührt. Mit Ausnahme von Fig. 6 sind alle Bilder mit schiefer Beleuchtung aufgenommen. Vergrösserung 35mal.

Fig. 8.

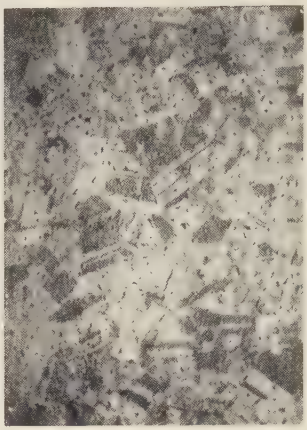

Fig. 9.

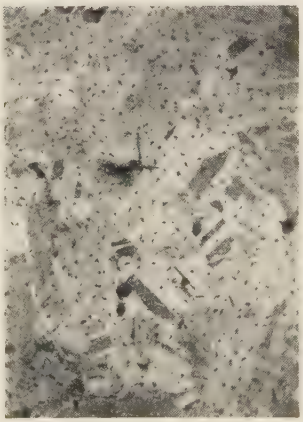

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 8. 8 mA, 10″, passiv, keine sichtbare Schicht, Krystallite verschieden reflektierend. Belichtungszeit 25″.

Fig. 9. 5 mA, 5′, passiv, hellblaue Schicht, Unterlage durchscheinend.

Fig. 10. 0,5 mA, 10′, nicht passiv, hellblaue Schicht, Unterlage bei einzelnen Krystalliten durchscheinend.

Fig. 11. 0,5 mA, 40′, passiv, hellblaue Schicht, je nach Krystallit verschieden dick.

gedeckte Blech erscheint kupferrot und die Krystallite zeigen starke Farb- und Helligkeitsunterschiede. Das Kupfer ist dann nur noch von einer sehr dünnen, von der Orientierung der Krystallite abhängigen Schicht bedeckt, die sich bei weiterem Stromdurchgang wiederum verdickt, wie an der allmählichen Farbänderung nach Gelb zu erkennen ist.

Bei hohen Stromdichten und sofortiger Passivierung ist keine Deckschicht zu beobachten. Die einzelnen Krystallite zeigen aber bei schiefer Beleuchtung verschiedene Aufhellung (Fig. 8, Tafel II). Auf der Mikroaufnahme erscheint das Bild sehr ähnlich dem bei Passivierung nach einigen Minuten (Fig. 7). Bei subjektiver Betrachtung sind die beiden aber sehr verschieden, im erstern Fall reflektieren sämtliche Krystallite, im zweiten sind sie matt, deshalb sind die Belichtungszeiten sehr verschieden (vgl. Fig. 7 und 8).

Bei den Versuchen, bei denen der Elektrolyt nicht gerührt wird, werden die folgenden äusseren Erscheinungen beobachtet: Die Bleche zeigen zuerst, besonders bei kleiner Stromdichte (0,5 mA/cm²) Anlauffarben. Dann überzieht sich das Blech mit einer hellblauen Hydroxydschicht. Die Schicht ist bei ein und derselben Stromdichte nicht über dem ganzen Blech gleichmässig, zeigt vielmehr in den unteren Partien eine grössere Dicke. Die Schichtdicke ist geringer bei hoher Stromdichte und bei 5 und mehr mA/cm² ist das Hydroxyd nicht mehr deutlich erkennbar.

Unter dem Mikroskop sind die Krystallite nach kurz dauernder Elektrolyse am verschiedenen Farbton deutlich zu unterscheiden (Fig. 10). Mit zunehmender Dicke der Hydroxydschicht werden die Farbunterschiede schwächer. Nach längerer Elektrolyse ist die Schicht bei kleiner Stromdichte auf den verschiedenen Krystalliten verschieden hoch, da das Dickenwachstum offenbar von der Krystallitorientierung abhängt (Fig. 11).

Bei höherer Stromdichte, bei der die Hydroxydschicht dünn bleibt, ist auch bei Eintritt der Passivierung der Farbunterschied der Krystallite noch deutlich sichtbar (Fig. 9).

Wird bei kleiner Stromdichte nach Eintritt der Passivierung weiter elektrolysiert, so erhält die Hydroxydschicht nach einiger Zeit Risse und blättert schliesslich ab; es bleibt ähnlich wie bei den Versuchen, bei denen gerührt wird, eine sehr dünne Schicht, die sehr wahrscheinlich aus Oxyd besteht.

Bei hoher Stromdichte, bei der die Passivierung sehr rasch eintritt, sind die Erscheinungen gleich wie bei den Versuchen, bei denen gerührt wird.

V. Deutung der Ergebnisse.

Bevor wir versuchen, die von uns gemachten Beobachtungen zu deuten, wollen wir die in Frage kommenden Anodenvorgänge und die ihnen entsprechenden Potentiale, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, zusammenstellen. Da sich unsere Versuche hauptsächlich auf 1-n. Natronlauge beziehen, geben wir die Normalwasserstoffpotentiale für diese Lösung an (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Mögliche Anoden-Vorgänge.

Nr.	Vorgang	Pot. in 1-n. NaOH gegen N.W.E.
a)	$Cu \rightarrow Cu^{\cdot} + e$	$+0{,}520 + 0{,}058 \log [Cu^{\cdot}]$
b)	$2\,Cu + 2\,OH' \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2\,e$	$-0{,}343$
c)	$Cu + 2\,OH' \rightarrow CuO + 1\,H_2O + 2\,e$	$-0{,}241$
d)	$Cu + 2\,OH' \rightarrow Cu(OH)_2 + 2\,e$	$-0{,}205$
e)	$Cu + 4\,OH' \rightarrow Cu(OH)_4'' + 2\,e$	$-0{,}128 + 0{,}029 \log [Cu(OH_4'')]$
f)	$Cu_2O + 2\,OH' \rightarrow 2\,CuO + H_2O + 2\,e$	$-0{,}139$
g)	$Cu_2O + 2\,OH' + H_2O \rightarrow 2\,Cu(OH)_2 + 2\,e$	$-0{,}070$
h)	$Cu_2O + 6\,OH' + H_2O \rightarrow 2\,Cu(OH)_4'' + 2\,e$	$+0{,}09 + 0{,}058 \log [Cu(OH)_4'']$
i)	$4\,OH' \rightarrow O_2 + 2\,H_2O + 2\,e$	$+0{,}416$

Bei Reaktion a) ist das Potential von der Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen abhängig. Da keine Anhaltspunkte vorliegen, dass sich übersättigte Lösungen bilden, ist diese durch das Löslichkeitsprodukt von Cu_2O bestimmt.

Die Potentiale der Reaktionen b)—d) haben wir in der vorhergehenden Arbeit berechnet. In analoger Weise ergeben sich die Potentiale für f) und g).

Aus den Berechnungen der vorangehenden Arbeit ist zu schliessen dass zweiwertiges Kupfer nur in Form des Hydroxokomplexes in Lösung gehen kann, und zwar ist dieses nach Vorgang e) und h) möglich. Das Potential für Reaktion e) ergibt sich ohne weiteres aus dem Normalpotential $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ und der Komplexbildungskonstanten und dasjenige von Reaktion h) aus den Potentialen der Reaktion b) und e) und der Komplexbildungskonstanten.

Für Lösungen, die an komplex gebundenem zweiwertigem Kupfer mit $Cu(OH)_2$ als Bodenkörper gesättigt sind, werden die Potentiale für die Reaktionen e) bzw. h) gleich wie diejenigen der Reaktionen d) bzw. g). Ist die Konzentration dagegen kleiner, so sind die Potentiale negativer. Würde sich der Komplex auch mit CuO als Bodenkörper ins Gleichgewicht setzen, so würde sich das Potential der Vorgänge c) bzw. f) ergeben. Diese Gleichgewichtseinstellung ist aber erfahrungsgemäss stark gehemmt.

Die oben angegebenen Potentiale sind Gleichgewichtswerte und nicht identisch mit den an den Phasengrenzen auftretenden Potentialsprüngen. Sie sind aber die einzigen Anhaltspunkte, die wir haben zur Beurteilung der Leichtigkeit, mit der sich die einzelnen Reaktionen abspielen können.

Aus den Ausführungen über das Ruhepotential und über die bei Stromdurchgang gemessenen Potentiale folgt, dass bei Beginn der Elektrolyse prinzipiell alle Vorgänge a)—h) möglich sind. Da infolge der Bildung einer Kupfer(I)-oxydschicht die Bleche von vornherein $Cu^{\cdot}$-passiv sind, so ist nach den geltenden Anschauungen anzunehmen, dass sich einer oder mehrere der Vorgänge c)—h) abspielen, wobei diejenigen mit negativerem Potential zunächst bevorzugt sein dürften. Die Tatsache, dass bei den Versuchen, in denen gerührt wurde, das Kupfer bei kleiner Stromdichte zur Hauptsache in der zweiwertigen Form in Lösung geht und sich nachher meistens an der Kathode abscheidet und zu einem kleineren Teil eine Schicht von dispersem Kupfer(I)-oxyd bildet, kann am zwanglosesten so gedeutet werden, dass nebeneinander die Vorgänge b) und e) verlaufen, wobei e) den Vorrang hat, b) aber auch vor sich geht, trotz des für den Übergang $Cu \rightarrow Cu^{\cdot}$ passiven Zustandes des Kupfers. Möglich ist auch Vorgang h). Das komplexe Kupferion wird durch die Rührung wegtransportiert und scheidet sich z. T. an der Kathode

als Kupfer aus. In dem Masse wie die Cu_2O-Schicht dicker wird, wird Vorgang b) gebremst und es beginnt sich Vorgang f) abzuspielen, d. h. die (I)-Oxydschicht wandelt sich in (II)-Oxyd um. Hand in Hand mit der Umwandlung des (I)- in das (II)-Oxyd geht ein allmählicher Spannungsanstieg, der sich gegen Schluss stark steigert und schliesslich zur Passivierung führt. Die Anode ist dann für den Vorgang c) passiv und es findet zur Hauptsache Vorgang i) statt. Es entwickelt sich also Sauerstoff, wobei sich wahrscheinlich als Zwischenstufe ein Peroxyd bildet. Das auch nach der Passivierung in Lösung gehende Kupfer muss sich nach Vorgang e) evtl. h) bilden und nicht durch Auflösung von CuO, da die Lösungen nach Tabelle 4 konzentrierter werden können als dem Gleichgewicht $Cu(OH)_4''/CuO$ entspricht.

Bei höherer Stromdichte wird das Kupfer(I)-oxyd in dichterer Form ausgeschieden. Die oben geschilderten Vorgänge spielen sich in rascherer Reihenfolge ab und Passivierung tritt rascher ein.

Bei der kritischen Stromdichte können sich offenbar je nach dem Versuchsblech zwei verschiedene Reaktionsfolgen abspielen; die erste — wie eben auseinandergesetzt — benötigt noch eine verhältnismässig lange Passivierungszeit. Bei der zweiten, bei der sehr rasche Passivierung eintritt, spielt sich möglicherweise der Vorgang von Anfang an nach Gleichung c) ab und führt zu einer sehr dichten Kupfer(II)-oxydschicht. Oberhalb der kritischen Stromdichte haben wir stets sofortige Bildung einer äusserst dünnen und sehr dichten Schicht von Kupfer(II)-oxyd, und nachher spielt sich hauptsächlich Reaktion i) ab.

Wird der Elektrolyt nicht gerührt, so dürften die Vorgänge an der Elektrode prinzipiell dieselben sein. Die komplexgebundenen Kupfer(II)-ionen, die nun nicht von der Anode wegtransportiert werden, reichern sich stark an; es kommt zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes und zur Ausscheidung von Kupfer(II)-hydroxyd. Die so entstehende Hydroxydschicht behindert die Diffusion der Ionen und führt zu einer raschen Passivierung. Das Hydroxyd scheidet sich wiederum um so dichter ab je höher die Stromdichte ist und deshalb ist die Passivierungszeit kürzer. Bei kleinerer Laugenkonzentration findet ebenfalls raschere Passivierung statt, weil weniger Kupfer komplex in Lösung gehen kann.

Nach dem Gesagten besteht zwischen dem Mechanismus der Passivierung bei gerührtem und nicht gerührtem Elektrolyt ein prinzipieller Unterschied. Im ersten Fall bildet sich die zur Passivierung führende Deckschicht nicht, wie in der Theorie von *W. J. Müller* angenommen wird, durch Ausscheidung eines festen Überzuges aus übersättigter Lösung, sondern direkt durch eine Reaktion fest → fest. Im zweiten Fall dagegen scheidet sich das Kupferhydroxyd tatsächlich aus der übersättigten Lösung aus.

Die Entwicklung der Krystallitstruktur, die zu Beginn des anodischen Angriffs besonders ausgeprägt ist, ist darauf zurückzuführen, dass die Geschwindigkeit der verschiedenen Vorgänge von der Orientierung der Krystallitoberfläche abhängt. Die Schicht von Kupfer(I)-oxyd wird auf den einzelnen Krystalliten verschieden dick und wahrscheinlich auch mit verschiedenem Porenvolumen abgeschieden, infolge ungleich rascher Bildung. Dies bedingt, dass auch die Umwandlung in Kupferoxyd verschieden rasch erfolgt, wie dies bei höherer Stromdichte besonders deutlich zu beobachten ist. Die Tatsache, dass nach längerem Stromdurchgang die Krystallitoberflächen Höhenunterschiede aufweisen können, spricht dafür, dass auch das Verhältnis der Geschwindigkeit, mit der sich die einzelnen Vorgänge abspielen, von der Orientierung der angegriffenen Fläche abhängt. Es ist möglich, dass die dichten Kupfer(I)-oxydschichten ähnlich orientiert aufgewachsen sind, wie die von *Huber*[1]) untersuchten Schichten von Zinkoxyd.

Bei den Versuchen, bei denen nicht gerührt wurde, ist das ungleich rasche Inlösunggehen des Kupfers als Hydroxokomplex an der verschiedenen Dicke der Hydroxydschicht auf den einzelnen Krystalliten deutlich erkennbar.

Die hier diskutierten Reaktionen sind mögliche Deutungen der gemachten Beobachtungen. Es muss vorläufig offen bleiben, ob nicht noch andere Vorgänge eine Rolle spielen.

Es folgt aus dem Gesagten, dass die chemischen Vorgänge an der Anode sehr verwickelt sind. Die Gültigkeit einer Beziehung zwischen Passivierungszeit und Stromdichte, die formal dem Flächenbedeckungsgesetz von *W. J. Müller* entspricht, zeigt, dass aus einer solchen Formel nichts über den Mechanismus der Vorgänge an der Anode geschlossen werden darf.

VI. Zusammenfassung.

1. Es werden die Spannungs- und Stromdichteverhältnisse festgelegt, unter denen Kupfer in verdünnter Lauge passiv wird. Die dabei auftretenden Deckschichten werden vor allem mikroskopisch und röntgenographisch untersucht.

2. Ein Vergleich der gemessenen Ruhepotentiale der in Natronlauge eintauchenden Kupferbleche mit den aus der Bildungsarbeit von Kupfer(I)-oxyd berechneten Potentialen ergibt, dass in sauerstoffhaltige Lauge eintauchendes Kupfer für den Vorgang Kupfer → Kupfer(I)-oxyd passiv ist.

3. Die Stromdichte-Potential- und Stromdichte-Zeitkurven zeigen den gleichen Verlauf wie bei vielen anderen zu Passivierung

[1]) l. c.

führenden Anodenvorgängen. Zwischen Stromdichte und Passivierungszeit gilt eine Beziehung, die formal dem Flächenbedeckungsgesetz von *W. J. Müller* entspricht.

4. Wird während des Stromdurchgangs der Elektrolyt gerührt, so bildet sich zuerst eine Schicht von Kupfer(I)-oxyd, die allmählich in (II)-Oxyd übergeht. Wenn dieser Übergang vollzogen ist, so tritt der Passivierungssprung ein. Wird der Elektrolyt nicht gerührt, so bildet sich über dem (I)-Oxyd eine Schicht von Hydroxyd. Die Dicke und Struktur der Deckschichten ist von der Orientierung der Krystallite abhängig.

5. Es wird eine Reihe von Vorgängen diskutiert, die sich beim anodischen Angriff des Kupfers in Natronlauge abspielen können und die ihnen entsprechenden Potentiale gegenüber der Normalwasserstoffelektrode werden für 1-n. Natronlauge berechnet. Die Beobachtungen gestatten eine Auswahl der wahrscheinlichsten Vorgänge zu treffen. Es ergibt sich, dass sich stets mehrere Reaktionen nebeneinander abspielen, und dass das Passivwerden für eine bestimmte Wertigkeitsstufe die weitere Bildung dieser nicht ausschliesst.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

Curriculum vitae.

Am 3. August 1914 wurde ich, Heinzwalter Lenel, in Mannheim geboren. Nach dem Besuche der Volksschule absolvierte ich den Lehrgang des humanistischen Karl-Friedrichs-Gymnasiums in meiner Vaterstadt, das ich mit dem Reifezeugnis verließ.

Mit Ausnahme eines Semesters, das ich an der Ecole de Chimie zu Genf verbrachte, oblag ich den Studien an der philosophischen Fakultät II der alma mater bernensis.